

平成21年 4月 1日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760491
 研究課題名（和文）
 各種ガスハイドレート構造における水素包接能力に関する研究
 研究課題名（英文）
 Cage-Occupancy Ability of H₂ in Various Crystal Structures of Gas Hydrates
 研究代表者
 菅原 武 (SUGAHARA TAKESHI)
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
 研究者番号：20335384

研究成果の概要：

ガスハイドレートを利用した水素貯蔵技術について、貯蔵の可否、ならびに貯蔵量、貯蔵条件に対するガスハイドレート結晶構造の影響を研究した。特に、水素貯蔵の可否は、ハイドレート構造に大きく依存し、ハイドレート骨格を分解することなしに加圧・減圧の圧力操作のみで利用可能な特定のハイドレート結晶構造が存在することを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	210,000	3,010,000

研究分野：物理化学、化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・(化工物性・移動操作・単位操作)

キーワード：ガスハイドレート、水素ハイドレート、水素貯蔵、高圧相平衡、ラマン分光分析

1. 研究開始当初の背景

(1) ガスハイドレートは、水分子が構築した籠（ケージ）の中にゲスト分子が包接されてできる固体結晶であり、化学的に安定、ガスを圧縮して包蔵可能という長所がある。よって、これらの特徴を活かした水素貯蔵・輸送などの応用利用が検討されている。

(2) 水素分子のハイドレートケージ占有性には、矛盾した報告をはじめ不確かな部分が多く、特に、添加剤（圧力を低下させるために用いる）によって支配される種々のハイドレート構造において、水素分子のケージ占有性に世界中の注目が集まっている。

2. 研究の目的

(1) 水素含有混合ガスから生成するクラスレートハイドレート、ならびに数種類の水溶性ゲスト分子水溶液から生成するセミクラスレートハイドレートについて、結晶構造と水素の包蔵能力の関係を明らかにする。

(2) 水素貯蔵・輸送技術にハイドレートを利用するために必要不可欠な水素貯蔵量・貯蔵速度・放出速度を、想定される利用条件でできる限り近い条件で測定し、今後も世界各地で行われていくであろう、優れた新規添加剤の探索に資する知見を収集する。

3. 研究の方法

(1) 相平衡測定には、既存の窓付き高压容器を使用した。測定する圧力域に応じて、数種類の高圧容器・圧力計を使い分けた。上下攪拌翼によって絶えず高压容器内を攪拌しながら、1つの測定点に対し、少なくとも1日かけて平衡点を測定した。混合ガスによる測定の場合は、平衡状態における混合ガスの組成をガスクロマトグラフによって測定した。測定精度は、気相組成 ± 0.01 、平衡温度 ± 0.01 Kおよび平衡圧力 ± 0.01 MPa(10 MPa以下)、 ± 0.1 MPa(10 MPaから200 MPa)である。

(2) 水素包接の有無を確認するために、主に、高压光学セル(既存設備を一部改造して使用)と顕微ラマン分光光度計(既存設備)を使用した。本研究では、粗雑な結晶ではなく、ハイドレートの安定境界曲線上の温度・圧力条件で、高压光学セル内に水素含有ハイドレート単結晶を調製し、*in situ* 顕微ラマン分光分析によって、より高精度で水素包蔵量を測定した。

(3) 水素貯蔵量および貯蔵・放出速度を測定するために、簡易 *pVT* 測定装置(既存・発表論文③参照)を使用した。あらかじめ調製・粉碎・篩分けした水素未含有ハイドレートを小型の高压容器に仕込み、所定圧力の水素と接触させ、水素貯蔵速度ならびに貯蔵量を測定し、その後、減圧することによって水素放出速度を測定した。

4. 研究成果

(1) 水素+第2ゲスト分子混合系について、クラスレートハイドレートの相平衡測定ならびにハイドレート単結晶の顕微ラマン分光分析を行った。相平衡関係を用いた熱力学的な解析、およびラマン分光分析による直接観測、ハイドレート分解ガスの組成分析から、表1にまとめたように、窒素、プロパン、テトラヒドロフラン(THF)テトラヒドロチオフェン(THT)、フランを第2成分とした場合にのみ、生成するハイドレートの安定境界曲線上においても水素が包接されていることを明らかにした。この5種類のゲスト分子は、いずれも構造II型の単位格子を構築するゲスト分子であり、他は構造I型を構築するものであることから、ハイドレート構造によって水素のケージ包接性に違いがあることを初めて明らかにした(関連する発表済み雑誌論文①④⑤⑦⑧、他2報の論文が投稿済審査待、執筆中である)。また、国外研究者による同様の後発研究において、一部異なる結果が報告されたことから、その相違が発生した理由について、その可能性を投稿誌中に述べ、「ハイドレートの安定境界曲線上」における測定が重要であることを指摘した。

表1 水素+第2ゲスト成分混合系でのハイドレートケージへの水素占有性に関するまとめ(安定境界曲線上)

第2ゲスト成分	ハイドレート構造	小ケージへの水素占有性	大ケージへの水素占有性
N ₂	II型	○	○
CO ₂	I型	×	×
C ₂ H ₆	I型	×	×
cyclopropane	I型	×	×
C ₃ H ₈	II型	○	×
THF	II型	○	×
THT	II型	○	×
Furan	II型	○	×

(2) 水溶性ゲスト分子としては、臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB)および弗化テトラブチルアンモニウム(TBAF)、トリメチルアミン(TMA)を用いた。

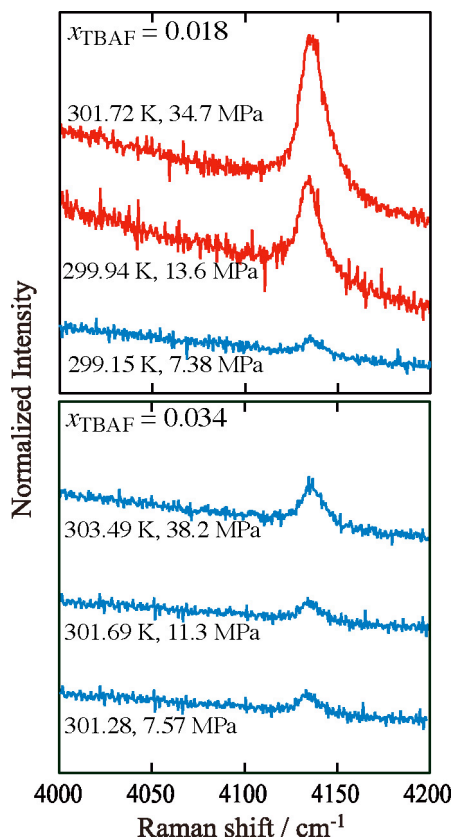


図1 水素+TBAF セミクラスレートハイドレート中に包接された水素分子の分子内振動ラマンスペクトル。TBAF由来のピークで規格化しているため、ピーク面積がほぼ水素貯蔵量に対応する。また、 $x_{\text{TBAF}} = 0.018$ では、構造相転移に伴い、同様の圧力でも $x_{\text{TBAF}} = 0.034$ と比べて水素貯蔵量が著しく増加していることが確認できる。図中の色は、図2の相図の色と対応している。

これらのゲスト分子は、ゲスト分子の一部が水分子の水素結合ネットワークに参加し、ハイドレートケージの一部を担うため、セミクラスレートハイドレートと呼ばれている。このような特徴から、高圧力域では構造が転移し、水素貯蔵量が増加する可能性が考えられる。当該研究では、(ア)水素分子がこれらのセミクラスレートハイドレートに包接されることをラマン分光分析によって確認し(典型例として図1)、(イ)水溶性ゲスト分子組成がセミクラスレート構造および熱力学的安定性に与える影響(図2)を明らかにするとともに、(ウ)水素圧力によって誘起される構造相転移の発現(図2)、ならびに転移に伴う水素貯蔵量の増加(図1)について初めて明らかにした。(関連する発表済み雑誌論文①②④⑥⑦⑧、他2報の論文が投稿済審査待および投稿準備中である)。

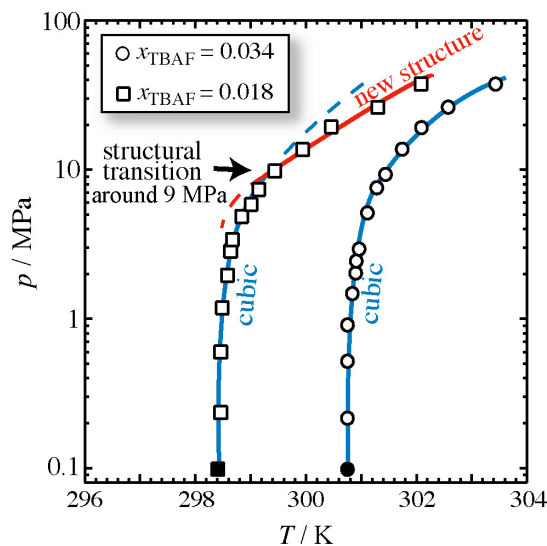


図2 水素+TBAF セミクラスレートハイドレートの相平衡関係 水溶液中の TBAF の組成によってハイドレートの生成条件が大きく変わること明らかにした。また、量論組成 ($x_{\text{TBAF}} = 0.034$) よりも、低濃度の場合に、比較的低压域でハイドレート構造の相転移がおり、図1に示したように水素貯蔵量が著しく増加する。

(3)水素貯蔵量および貯蔵・放出速度を測定した。まず、あらかじめ調製したテトラヒドロフラン(THF)ハイドレートを粉砕・篩分けし、水素貯蔵量および貯蔵・放出速度に及ぼす粒径依存性を調べた。数百ナノメートルサイズでは、ほとんど粒径に依存しないことが確認できたので、以後平均粒径 $750 \mu\text{m}$ で統一して実験を行った。テトラヒドロチオフェン(THT)、フラン、THF ハイドレート (いずれも構造 II 型を作るゲスト分子) において測定した水素分子の吸収速度を図3に、一定温

度下、各圧力における平衡貯蔵量を図4に示す。各圧力に対する平衡貯蔵量に顕著な差が見られないにもかかわらず、貯蔵速度については、同じ構造 II 型であっても、ゲスト分子によって水素吸収速度に顕著な差が見られた。このことから、僅かなハイドレート構造の歪みや、ゲスト分子がもつ物理化学的性質が水素の吸収速度に影響を与えることが示唆される。(関連する発表済み雑誌論文①③⑦、他1報の論文が投稿済審査待である)。

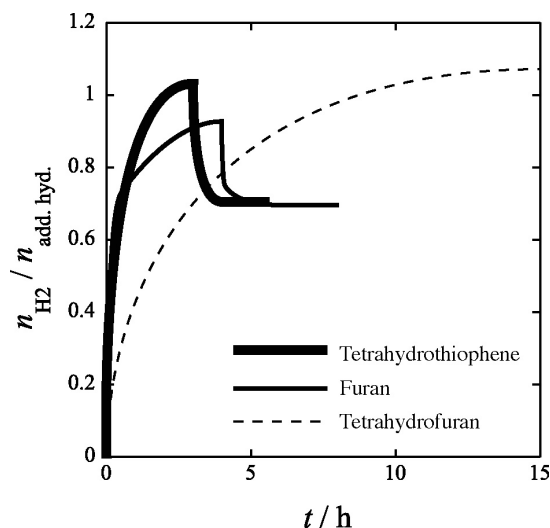


図3 各構造 II 型ハイドレート (平均粒径 $750 \mu\text{m}$) への水素貯蔵・放出速度の比較 (加圧圧力: 約 32 MPa 、減圧圧力: 約 16 MPa)

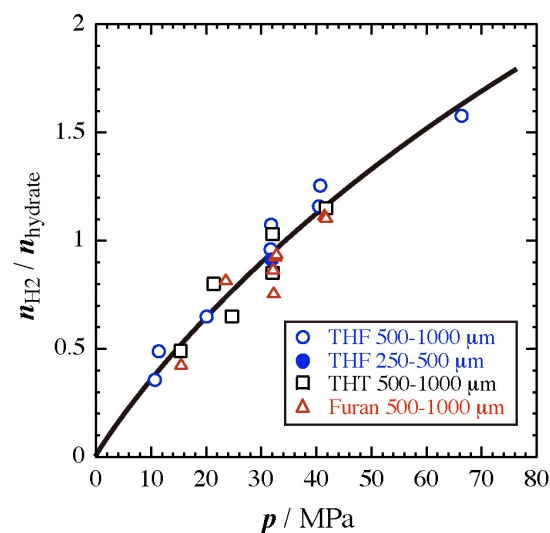


図4 各構造 II 型ハイドレート (平均粒径 $750 \mu\text{m}$) の各圧力における平衡水素貯蔵量 (温度一定、ただし THF: 277.1 K , THT: 275.1 K , Furan: 275.1 K)

(4) 以上、2年間に互る当該研究課題により、各結晶構造における水素包接能力・速度には、ハイドレート結晶内の水素分子の拡散性に

起因すると思われる相違点が存在し、ハイドレートの結晶構造の選定がハイドレートを利用した水素貯蔵において重要な要因の一つとなりうることを明らかにした。以上の研究成果を12報の論文にまとめ、すでに8報が掲載または掲載決定、2報が投稿済審査中、2報が投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① 大垣一成、橋本俊輔、菅原 武、「ガスハイドレートの水素貯蔵能力 ―現状と課題―」、*触媒*、印刷中 (査読有)
- ② J. Sakamoto, S. Hashimoto, T. Tsuda, T. Sugahara, Y. Inoue and K. Ohgaki, "Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Hydrogen + Tetra-*n*-Butyl Ammonium Fluoride Semi-Clathrate Hydrates", *Chemical Engineering Science*, **63**(24), 5789-5794 (2008) 査読有
- ③ K. Ogata, S. Hashimoto, T. Sugahara, M. Moritoki, H. Sato and K. Ohgaki, "Storage Capacity of Hydrogen in Tetrahydrofuran Hydrate", *Chemical Engineering Science*, **63**(23), 5714-5718 (2008) 査読有
- ④ S. Hashimoto, T. Sugahara, M. Moritoki, H. Sato and K. Ohgaki, "Thermodynamic Stability on Mixed Gas Hydrates Containing Hydrogen", *Journal of Physics: Conference Series*, **121**, 22012-1-5 (2008) 査読有
- ⑤ T. Sugahara, H. Mori, J. Sakamoto, S. Hashimoto, K. Ogata and K. Ohgaki, "Cage Occupancy of Hydrogen in Carbon Dioxide, Ethane, Cyclopropane, and Propane Hydrates", *Open Thermodynamics Journal*, **2**, 1-6 (2008) 査読有
- ⑥ S. Hashimoto, T. Sugahara, M. Moritoki, H. Sato, K. Ohgaki, "Thermodynamic Stability of Hydrogen + Tetra-*n*-Butyl Ammonium Bromide Mixed Gas Hydrate in Nonstoichiometric Aqueous Solutions", *Chemical Engineering Science*, **63**(4), 1092-1097 (2008) 査読有
- ⑦ 大垣一成、菅原 武、「水素貯蔵媒体としてのガスハイドレートの可能性」、*水素エネルギーシステム*, **32**(4), 20-26 (2007) 査読無
- ⑧ S. Hashimoto, S. Murayama, T. Sugahara, K. Ohgaki, "Fundamental Studies for a New H₂ Separation Method Using Gas Hydrates", *Physics and Chemistry of Ice*, 209-216 (2007) 査読有

[学会発表] (計9件)

- ① 緒方恭平、橋本俊輔、松井祐樹、菅原 武、大垣一成、「水素系混合ガスハイドレートの水素吸蔵能力」、日本高圧力学会第49回高圧討論会、2008年11月13日、姫路商工会議所
- ② 橋本俊輔、坂本 惇、菅原 武、大垣一成、「水素+第四級アンモニウム塩混合ハイドレートの構造相転移と水素占有性」、日本高圧力学会 第49回高圧討論会、2008年11月13日、姫路商工会議所
- ③ 津田崇暁、緒方恭平、橋本俊輔、菅原 武、大垣一成、「tetrahydrothiophene ハイドレートの水素吸蔵能力」、日本高圧力学会第49回高圧討論会、2008年11月12日、姫路商工会議所
- ④ S. Hashimoto, J. Sakamoto, K. Ogata, T. Tsuda, T. Sugahara, Y. Inoue, K. Ohgaki, "The Potentiality of Clathrate Hydrates as a Hydrogen Storage Material", The 2nd SSCCI / SCEJ(Kansai-Branch) Joint International Conference on Chemical Engineering, 2008年11月4日、中国 上海
- ⑤ T. Sugahara, S. Hashimoto, H. Mori, J. Sakamoto, K. Ogata, K. Ohgaki, "Cage Occupancies of Hydrogen Molecule and Thermodynamic Stabilities of Hydrogen-Containing Hydrates", 6th International Conference on Gas Hydrates, 2008年7月8日、カナダ バンクーバー
- ⑥ S. Hashimoto, S. Murayama, T. Sugahara, H. Sato and K. Ohgaki, "Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on Mixed Gas Hydrate Containing Hydrogen", The 1st SSCCI / SCEJ(Kansai-Branch) Joint International Conference on Chemical Engineering, 2007年12月5日、大阪科学技術センター
- ⑦ 坂本 惇、橋本俊輔、菅原 武、大垣一成、「水素+tetra-*n*-butyl ammonium fluoride+水混合系の相平衡測定」、日本高圧力学会 第48回高圧討論会、2007年11月21日、倉吉パークスクエア
- ⑧ 橋本俊輔、菅原 武、守時正人、大垣一成、「水素系混合ハイドレートの相平衡測定とラマン分光分析」、日本高圧力学会 第48回高圧討論会、2007年11月21日、倉吉パークスクエア
- ⑨ S. Hashimoto, T. Sugahara, M. Moritoki, H. Sato and K. Ohgaki, "Thermodynamic Stability of Mixed Gas Hydrates Containing Hydrogen", The Joint 21st AIRAPT & 45th EHPRG International Conference on "High Pressure Science and Technology", 2007年9月20日、イタリア、カタニア

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 武 (SUGAHARA TAKESHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教
研究者番号：20335384

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし